

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-255712

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 F 4/70  
10/00

識別記号 MFG  
府内整理番号

F I  
C 08 F 4/70  
10/00

技術表示箇所  
MFG

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-70332

(22)出願日 平成8年(1996)3月26日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 賴末 友裕

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 オレフィン重合触媒

(57)【要約】

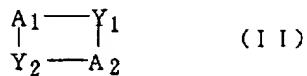
【課題】 単位触媒重量当たり優れた重合体収率で、分岐構造を有し分子量分布の狭いオレフィン重合体もしくは分岐構造を有し分子量分布および組成分布の狭いオレフィン共重合体を製造する触媒を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で表される、周期表10族から選ばれる遷移金属元素の化合物であるオレフィン重合触媒。



(ここで、Lは下記化1に示される一般式(I I)で表される環状配位子を示し、Mは周期表10族から選ばれる遷移金属元素を示し、Xは水素原子または周期表14~17族元素によってMと結合する基から選ばれる1価の基を示す。)

【化1】



(ここで、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は含窒素複素環式化合物を示し、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は炭化水素基または周期表14~16族元素を含む基から選ばれる、A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>を共有結合によって連結する基を示す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される、周期表10族から選ばれる遷移金属元素の化合物であることを特徴とするオレフィン重合触媒。



(ここで、Lは下記化1の一般式(II)で表される環状配位子を示し、Mは周期表10族から選ばれる遷移金属元素を示し、Xは水素原子もしくは周期表14～17族元素によってMと結合する基から選ばれる1価の基を示す。)

## 【化1】



(ここで、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は含窒素複素環式化合物を示し、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は炭化水素基もしくは周期表14～16族元素を含む基から選ばれる、A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>を共有結合によって連結する基を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合触媒に関する。詳細には、分岐構造を有し分子量分布の狭いオレフィン重合体、もしくは分岐構造を有し分子量分布および組成分布の狭いオレフィン共重合体を、単位触媒重量当たり優れた重合体収率で製造する触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より周期表10族遷移金属元素の化合物中でもN<sub>i</sub>化合物はオレフィンの低重合に関して有用な触媒であることが知られている（例えば、THE ORGANIC CHEMISTRY OF NICKEL 第II巻 第1章（1975））。

【0003】これに対し、これまで周期表10族遷移金属元素の化合物に含まれる配位子を制御することにより、オレフィンの高重合体を得ようとする種々の試みがなされてきた。例えばホスフィノエノラート、カルボキシルホスフィン、フェノキシホスフィン等をN<sub>i</sub>に配位させた化合物を用いて重合を行う方法（J. Mol. Cat., 41 p. 123 (1987)、Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 26 p. 63 (1987)、Organometallics, 2 p. 594 (1983)、特開平3-131608号公報、特開平3-131611号公報等）、アミノビス（イミノ）ホスホランをN<sub>i</sub>に配位させた化合物を用いて重合を行う方法（Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20 p. 116 (1981)、同24 p. 1001 (1985)、特開昭61-228003号公報、特開平3-115311号公報、特開平3-206607号公報、特開平3-261809号公報、特開平3-277610号公報、EP038495

/90等）、ジアザブタジエンをN<sub>i</sub>もしくはPdに配位させた化合物と、メチルアルミニオキサン、もしくは非配位性アニオンを有するイオンペラー型化合物を用いて重合を行う方法（J. Am. Chem. Soc., 117 p. 6414 (1995)、同118 p. 267 (1996)）が挙げられる。

【0004】しかしながら、これらのいずれの方法においても、得られるオレフィン重合体の分子量は未だ低いという欠点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、単位触媒重量当たり優れた重合体収率で、分岐構造を有し分子量分布の狭いオレフィン重合体、もしくは分岐構造を有し分子量分布および組成分布の狭いオレフィン共重合体を製造する触媒を提供することを目的とする。

## 【0006】

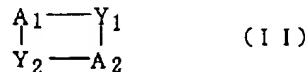
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記一般式(I)で表される、周期表10族遷移金属元素の化合物をオレフィン重合触媒に用いることが有効であることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、下記一般式(I)で表される、周期表10族から選ばれる遷移金属元素(Mで示す。)の化合物であることを特徴とするオレフィン重合触媒。



(ここで、Lは下記化2の一般式(II)で表される環状配位子を示し、Mは周期表10族から選ばれる遷移金属元素を示し、Xは水素原子もしくは周期表14～17族元素によってMと結合する基から選ばれる1価の基を示す。)

## 【0008】

## 【化2】



【0009】(ここで、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は含窒素複素環式化合物を示し、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は炭化水素基もしくは周期表14～16族元素を含む基から選ばれる、A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>を共有結合によって連結する基を示す。)

以下、本発明を詳しく説明する。一般式(I)においてLとして用いられるのは一般式(II)で表される2個の窒素原子でMに配位する環状配位子である。

【0010】一般式(II)においてA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>として用いられるのは含窒素複素環式化合物である。例えばピリジン、1～3個の範囲の置換基を有するピリジン、ピリミジン、1～2個の範囲の置換基を有するピリミジン、ピラジン、1～2個の範囲の置換基を有するピラジン、トリアジン、1個の置換基を有するトリアジン等を挙げることができる。ここでの置換基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル

基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換アミノ基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ブロキシ基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルコキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基等のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアルキルアリールオキシ基、ベンジルオキシ基等のC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>のアリールアルキルオキシ基、ホルミル基、メチカルボニル基、エチカルボニル基、フェニカルボニル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換カルボニル基、ホルミナト基、アセテート基、プロピオネート基、ベンゾエート基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のカルボキシラト基、カルボキシル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシフェニル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換カルボキシル基、チオヒドロキシル基、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオブロキシ基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のチオアルコキシ基、チオフェニルオキシ基、チオトリルオキシ基等のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のチオアルキルアリールオキシ基、チオベンジルオキシ基等のC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>のチオアリールアルキルオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子等を挙げることができる。更にこれらの置換基は複数存在する場合、共有結合を介して互いに連結されて環を形成していくてもよい。またA<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>は互いに同一であっても異なっていてもよい。

【0011】Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>として用いることができるのは、炭化水素基、もしくは周期表14～16族元素を含む基から選ばれる、それぞれその両末端原子が、A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>の、窒素原子に隣接する炭素原子と共有結合をもつことにより、A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>を互いに連結する基である。具体的には、例えば炭化水素基としてメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖アルキレン基、1-メチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、ジフェニルエチレン基、2-メチルトリメチレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖アルキレン基、シクロペントラレン基、シクロヘキシレン基等のC<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>の環状アルキレン基、メチルシクロヘキシレン基、ジメチルシクロヘキシレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>の環状アルキレン基、エチリデン基等のC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖アルケニレン基、ジメチルエチリデン基、ジフェニルエチリデン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖アルケニレン基、ブタジエニレン基等のC<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>の直鎖アルケニレン基、メチルブタジエニレン基、ジメチルブタジエニレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>の直鎖アルカジエニレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアリーレン基、メチルフェニレン基、メチルナフチレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアリーレン基等を挙げることができる。Z<sub>1</sub>とZ<sub>2</sub>は互いに同一であっても、異なっていてもよい。

【0012】また、周期表14～16族元素を含む基は、下記一般式(I III)もしくは(IV)で表される基である。



(ここで、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>は炭化水素基を示し、Bは周期表14～16族から選ばれる元素によって結合する2価の基を示す。)

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>として用いられる炭化水素基としては、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖アルキレン基、1-メチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、ジフェニルエチレン基、2-メチルトリメチレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖アルキレン基、シクロペントラレン基、シクロヘキシレン基等のC<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>の環状アルキレン基、メチルシクロヘキシレン基、ジメチルシクロヘキシレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>の環状アルキレン基、エチリデン基等のC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖アルケニレン基、ジメチルエチリデン基、ジフェニルエチリデン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖アルケニレン基、ブタジエニレン基等のC<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>の直鎖アルケニレン基、メチルブタジエニレン基、ジメチルブタジエニレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>の直鎖アルカジエニレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアリーレン基、メチルフェニレン基、メチルナフチレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアリーレン基等を挙げることができる。Z<sub>1</sub>とZ<sub>2</sub>は互いに同一であっても、異なっていてもよい。

【0013】Bとして用いられる、周期表14～16族から選ばれる元素によって結合する2価の基としては、例えばケイ素原子によって結合する基として、シリレン基、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のシリレン基等を、ゲルマニウム原子によって結合する基として、ゲルミレン基、ジメチルゲルミレン基、ジフェニルゲルミレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のゲルミレン基等を、窒素原子によって結合する基として、ニトレン基、メチルニトレン基、エチルニトレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のニトレン基等を、酸素原子によって結合する基としてオキシレン基等を、硫黄原子によって結合する基としてスルフィレン基等を、セレン原子によって結合する基としてセレニレン基等を挙げができる。これらのY<sub>1</sub>とY<sub>2</sub>は互いに同一であっても、異なっていてもよい。

【0014】本発明においてLとして用いることができる環状配位子について具体名を示すと、[2,2](2,6)4-メチルピリジノファン、[2,2](2,6)4-フェニルピリジノファン、[2,2](2,6)4-フェニルナフチレン基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアリーレン基等を挙げができる。

ニルピリジノファン、[2, 2] (2, 6) ピラジノファン、1, 8-ジメチル [2, 2] (2, 6) ピリジノファン、1, 2, 8, 9-テトラメチル [2, 2] (2, 6) ピリジノファン、[2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン、1, 8-ジメチル [2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン、1, 2, 8, 9-テトラメチル [2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン、[2, 2] (2, 6) 4-メチルピリジノファン-1, 8-ジエン、[2, 2] (2, 6) ピラジノファン-1, 8-ジエン、[2, 2] (2, 6) ピリミジノファン-1, 8-ジエン、1, 9-ジチア [2, 2] (2, 6) ピリジノファン、1, 8-ジチア [2, 2] (2, 6) ピリジノファン、1, 9-ジオキサ [2, 2] (2, 6) ピリジノファン、1, 9-ジアザ [2, 2] (2, 6) ピリジノファン、1, 9-ジセレナ [2, 2] (2, 6) ピリジノファン、[2, 3] (2, 6) ピリジノファン、[3, 3] (2, 6) ピリジノファン、1, 2, 3, 9, 10, 11-ヘキサメチル [3, 3] (2, 6) ピリジノファン、2, 10-ジチア [3, 3] (2, 6) ピリジノファンニッケル、2, 10-ジオキサ [3, 3] (2, 6) ピリジノファン、2, 10-ジアザ [3, 3] (2, 6) ピリジノファン、2, 10-ジセレナ [3, 3] (2, 6) ピリジノファン、[3, 3] (2, 6) 4-メチルピリジノファン、[3, 3] (2, 6) 4-フェニルピリジノファン、[4, 4] (2, 6) ピリジノファン等を挙げることができる。なおここで、これらの化合物の命名法は、Chem. Rev., 77 p. 513 (1977)、Chem. Commun., p. 1558 (1970) 記載の方法に従って行った。

【0015】Xとして用いることができるのは、水素原子もしくは周期表14～17族元素によってMと結合する基から選ばれる1価の配位子である。周期表14～17族元素によってMと結合する基としては、例えば周期表14族元素によって結合する基としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル基、ベンジル基等のC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>のアリールアルキル基、フェニル基、トリル基等のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアルキルアリール基、トリメチルシリル基、トリブチルシリル基、トリフェニルシリル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換シリル基等を、15族元素によって結合する基としてアミド基、ジメチルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基置換アミド基等を、16族元素によって結合する基としてヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルコキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基等のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアルキルアリールオキシ基、ベンジルオキシ基等のC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>のアリールアルキルオキシ基、チオヒドロキシ基、チオメトキシ基、チオ

エトキシ基、チオブロキシ基等のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のチオアルコキシ基、チオフェノキシ基、チオトリルオキシ基等のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のチオアルキルアリール基、チオベンジルオキシ基等のC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>のチオアリールアルキルオキシ基等を、17族元素によって結合する基としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を、好ましくは塩素原子・臭素原子を挙げることができる。2つのXは互いに同一であっても異なっていてもよく、また共有結合を介して互いに連結されていてもよい。

【0016】Mは周期表1族から選ばれる遷移金属元素であり、好ましくはNi、Pdを、より好ましくはNiを挙げができる。本発明において一般式(Ⅰ)で表される化合物について具体例を示すと、[2, 2] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、[2, 2] (2, 6) ピリジノファンニッケルジブロミド、[2, 2] (2, 6) ピリジノファンニッケルジメチル、[2, 2] (2, 6) ピリジノファンパラジウムジクロリド、[2, 2] (2, 6) ピリジノファンパラジウムジブロミド、[2, 2] (2, 6) ピリジノファンパラジウムジメチル、[2, 2] (2, 6) 4-メチルピリジノファンニッケルジクロリド、[2, 2] (2, 6) 4-フェニルピリジノファンニッケルジクロリド、[2, 2] (2, 6) ピラジノファンニッケルジクロリド、1, 8-ジメチル [2, 2] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、1, 2, 8, 9-テトラメチル [2, 2] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、[2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン-ニッケルジクロリド、[2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン-ニッケルジブロミド、[2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン-ニッケルジメチル、[2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン-パラジウムジクロリド、[2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン-パラジウムジブロミド、[2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン-パラジウムジメチル、[2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン-白金ジクロリド、1, 8-ジメチル [2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン-ニッケルジクロリド、1, 2, 8, 9-テトラメチル [2, 2] (2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン-ニッケルジクロリド、[2, 2] (2, 6) 4-メチルピリジノファン-1, 8-ジエン-ニッケルジクロリド、[2, 2] (2, 6) ピラジノファン-1, 8-ジエン-ニッケルジクロリド、1, 9-ジチア [2, 2] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、1, 8-ジチア [2, 2] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、1, 9-ジオキサ [2, 2] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、1, 9-ジアザ [2, 2] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、

リド、1, 9-ジセレナ[2, 2] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、[2, 3] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、[3, 3] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、1, 2, 3, 9, 10, 11-ヘキサメチル[3, 3] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、2, 10-ジチア[3, 3] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、2, 10-ジオキサ[3, 3] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、2, 10-ジアザ[3, 3] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、2, 10-ジセレナ[3, 3] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド、[3, 3] (2, 6) 4-メチルピリジノファンニッケルジクロリド、[3, 3] (2, 6) 4-フェニルピリジノファンニッケルジクロリド、[4, 4] (2, 6) ピリジノファンニッケルジクロリド等を挙げることができる。

【0017】重合に際して、本触媒は酸性物質を助触媒として使用するのが望ましい。酸性物質としては有機物、無機物、また、気体、液体、固体を問わず酸性を有する物質すべてを用いることができるが、好ましく用いられるのは有機アルミニウム化合物もしくは非配位性のアニオンを有するイオンペラー型化合物である。本発明で用いられる有機アルミニウム化合物について具体名を示すと、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、メチルーブチルアルミノキサン等のアルミノキサン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム等のトリアリールアルミニウム、メチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムセスキクロリド等のハロゲン化アルキルアルミニウム等を挙げることができる。

【0018】本発明で用いられる非配位性のアニオンを有するイオンペラー型化合物は下記一般式(V)で表される化合物である。



(ここで  $[C]^+$  はプロトン、カルベニウムイオン、トロビリリウムイオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、オキソニウムイオン、スルホニウムイオン、フェロセニウムイオン、Ag(I) 等のカチオンであり、 $[A]^-$  はテトラフェニルボレート、テトラキス(ピストリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、過塩素酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン等の非配位性のアニオンである。)

助触媒として好ましく用いられるイオンペラー型化合物について具体名を示すと、ジメチルアニリニウムテトラ

フェニルボレート、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラキス(ピストリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ピストリフルオロメチルフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、Ag(I) テトラフェニルボレート、Ag(I) テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等を挙げができる。

【0019】オレフィンの重合に当たっては重合方法特に制限はなく、公知の懸濁重合や溶液重合等の液相重合法、気相重合法のいずれを用いててもよい。液相重合法における溶媒としてはトルエン、ヘキサンのような不活性炭化水素を用いてもよいし、プロピレンのような重合用オレフィン自身を用いてもよい。重合温度としては通常-50~250°C、重合圧力としては1~200 kgf/cm<sup>2</sup> の範囲で選ばれる。重合方式としては回分式、半連続式、連続式のいずれをとることもでき、また反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。重合に当たって本発明の触媒は単独、混合物いずれの形で用いることもできるが、更に周期表4族遷移金属元素の化合物等の他のオレフィン重合触媒と組み合わせて用いることも可能である。

【0020】重合もしくは共重合に用いることができるオレフィンはα-オレフィンであり、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ベンゼン等を挙げることができる。またスチレン、p-メチルスチレン等の芳香族を置換基として有する末端ビニル化合物、ビニルシラン等のシリル基を置換基として有する末端ビニル化合物、ビニルノルボルネン、ビニルシクロヘキセン等の環状炭化水素を置換基として有する末端ビニル化合物、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、1, 3-シクロヘキサジエン等の環状オレフィン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン等の非共役ジエン等を重合もしくは共重合に用いることもできる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下実施例により本発明を具体的に示す。

【0022】

【実施例1】

〈触媒の合成〉 Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9 p. 808 (1970) 記載の方法により[2, 2] (2, 6) ピリジノファン5. 56 gを合成した。合成した[2, 2] (2, 6) ピリジノ

ファン2. 100 g (10 mmol) とジメトキシエタンニッケルジブロミド3. 09 g (10 mmol) 、塩化メチレン100 ml を窒素気流下で500 ml 三つ口フラスコに加え、室温で24時間攪拌した。その後溶液をセライト沪過し、沪液にヘキサンを加えることによって1. 01 g の固体の〔2, 2〕(2, 6) ピリジノファンニッケルジブロミドを得た。このものの元素分析結果は以下の通りである。C: 40. 5%、H: 3. 3%、N: 7. 5%、Br: 37. 8%、Ni: 11. 9% (組成式 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Ni、計算値 C: 39. 2%、H: 3. 3%、N: 6. 5%、Br: 37. 3%、Ni: 13. 7%)。

〔重合〕十分乾燥した1. 5リットルのオートクレーブにトルエン600 ml を入れ、窒素気流下でメチルアルミニノキサンをA1原子換算で4 mmol、〔2, 2〕(2, 6) ピリジノファンニッケルジブロミド20 μm ol を加え、エチレン圧10 kgf/cm<sup>2</sup> のもとで40°C、1時間エチレンの重合を行った。その結果ポリマー-15. 3 gを得た (重合活性は7. 7 × 10<sup>5</sup> g PE/mo1 Ni hr)。このポリマーについてGPC (ウオーターズ社製、150-CV型) により分子量並びに分子量分布の測定を行い、Mw=8. 9 × 10<sup>6</sup>、Mw/Mn=2. 7の値を得た。またNMR (日本電子社製、JNM-A400型) によりこのポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトルを測定し、Macromolecules, 17 p. 1756 (1984) 記載の方法に従って、1000C当たりの各分岐の数を求めた。その結果は、メチル分岐: 24個、エチル分岐: 2個、プロピル分岐: 0個、ブチル分岐: 3個、ペンチル分岐: 1個、C<sub>6</sub>以上の長鎖分岐: 6個であった。

### 【0023】

【実施例2】重合においてメチルアルミニノキサン4 mmol の代わりにジエチルアルミニウムクロリド0. 2mmol を用いた以外は実施例1と同様に実験を行い、ポリマー9. 7 gを得た (重合活性は4. 9 × 10<sup>5</sup> g PE/mo1 Ni hr)。このとき得られたポリマーについてGPCの測定よりMw=9. 3 × 10<sup>6</sup>、Mw/Mn=2. 3の値を得た。また<sup>13</sup>C NMRの測定による、ポリマーの1000C当たりの各分岐の数は、メチル分岐: 22個、エチル分岐: 2個、プロピル分岐: 0個、ブチル分岐: 3個、ペンチル分岐: 0個、C<sub>6</sub>以上の長鎖分岐: 6個であった。

### 【0024】

#### 【実施例3】

〔触媒の合成〕まずChem. Commun. p. 1558 (1970) 記載の方法により〔2, 2〕(2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン4. 72 g を合成

した。合成した〔2, 2〕(2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエン2. 06 g (10 mmol) とジメトキシエタンニッケルジブロミド3. 09 g (10 mmol) 、塩化メチレン100 ml を500 ml を窒素気流下で三つ口フラスコに加え、室温で24時間攪拌した。その後溶液をセライト沪過し、沪液にヘキサンを加えることによって0. 92 g の固体の〔2, 2〕(2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエンニッケルジブロミドを得た。このものの元素分析の結果は以下のとおりである。C: 38. 5%、H: 2. 7%、N: 7. 0%、Br: 36. 9%、Ni: 14. 9% (組成式 C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Ni、計算値 C: 39. 6%、H: 2. 4%、N: 6. 6%、Br: 37. 6%、Ni: 13. 8%)。

〔重合〕触媒として〔2, 2〕(2, 6) ピリジノファンニッケルジブロミドの代わりに〔2, 2〕(2, 6) ピリジノファン-1, 8-ジエンニッケルジブロミドを用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、ポリマー9. 0 gを得た (触媒活性は4. 5 × 10<sup>5</sup> g PE/mo1 Ni hr)。このとき得られたポリマーについてGPCの測定よりMw=1. 1 × 10<sup>6</sup>、Mw/Mn=2. 5の値を得た。また<sup>13</sup>C NMRの測定による、ポリマーの1000C当たりの各分岐の数は、メチル分岐: 20個、エチル分岐: 1個、プロピル分岐: 0個、ブチル分岐: 2個、ペンチル分岐: 0個、C<sub>6</sub>以上の長鎖分岐: 8個であった。

### 【0025】

【比較例1】触媒として〔2, 2〕(2, 6) ピリジノファンニッケルジブロミドの代わりに、(トリフェニルホスフィン) (2-ジフェニルホスフィノ-1-フェニルエノラト) フェニルニッケルを用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、ポリマー0. 3 gを得た (重合活性は1. 5 × 10<sup>4</sup> g PE/mo1 Ni hr)。このとき得られたポリマーについて、GPCの測定よりMw=8. 2 × 10<sup>3</sup>、Mw/Mn=2. 4の値を得た。また<sup>13</sup>C NMRの測定による、ポリマーの1000C当たりの各分岐の数は、メチル分岐: 5個、エチル分岐: 0個、プロピル分岐: 0個、ブチル分岐: 3個、ペンチル分岐: 0個、C<sub>6</sub>以上の長鎖分岐: 2個であった。

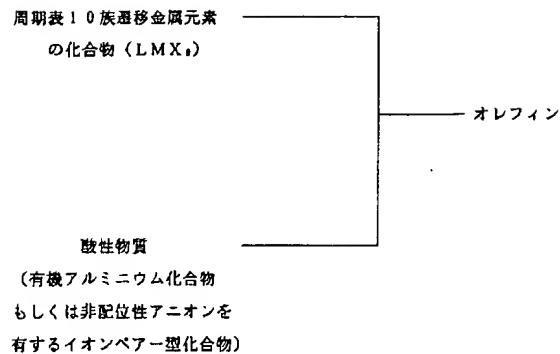
### 【0026】

【発明の効果】本発明の触媒を用いてオレフィンの重合を行った場合、従来の10族遷移金属の化合物を用いる方法に比べ、分岐構造を有する高分子量のポリオレフィンを高収率で得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における触媒の調製工程を示すフローチャートである。

【図1】



## OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST

Patent Number: JP9255712  
Publication date: 1997-09-30  
Inventor(s): YORISUE TOMOHIRO  
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD  
Requested Patent:  JP9255712  
Application Number: JP19960070332 19960326  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F4/70; C08F10/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an olefin polymer having a branched structure with a narrow molecular weight distribution, or an olefin copolymer having a branched structure with a narrow molecular weight distribution and composition distribution in an excellent yield of polymer per unit weight of catalyst by using a compound of a specified transition metal element as the polymerization catalyst.

**SOLUTION:** This catalyst comprises a compound of a transition metal element selected from among group 10 elements, represented by the formula LMX<sub>2</sub>. In the formula, L is a cyclic ligand represented by formula 1 (wherein A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub> are each a nitrogenous heterocyclic compound; and Y<sub>1</sub> and Y<sub>2</sub> are each a hydrocarbon group, or a group which is selected from among those containing groups 14 to 16 elements and binds A<sub>1</sub> to A<sub>2</sub> through covalent bonding); M is a transition metal element selected from among group 10 elements; and X is H, or a monovalent group selected from among those bound to M through any one of groups 14 to 17 elements.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2